

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2003年 1月23日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2003-015282

[ ST.10/C ]:

[ JP2003-015282 ]

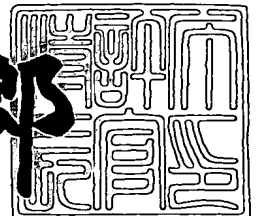
出 願 人  
Applicant(s):

株式会社デンソー  
株式会社豊田中央研究所

2003年 5月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036802

【書類名】 特許願

【整理番号】 NZ-79300

【提出日】 平成15年 1月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/495

【発明の名称】 圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに圧電素子及び誘電素子

【請求項の数】 25

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

    【氏名】 野々山 龍彦

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

    【氏名】 長屋 年厚

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株

    株式会社豊田中央研究所内

    【氏名】 斎藤 康善

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株

    株式会社豊田中央研究所内

    【氏名】 鷹取 一雅

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株

    株式会社豊田中央研究所内

    【氏名】 高尾 尚史

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株

    株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 本間 隆彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100110700

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105519

【包括委任状番号】 0008748

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに圧電素子及び誘電素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表され、かつ  $x, y, z, w$  がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 1, 0 < z \leq 0.4, 0 < w \leq 0.2$  の組成範囲にある化合物を主成分とする圧電磁器組成物であって、

該圧電磁器組成物は、Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt から選ばれるいずれか 1 種以上の金属元素を添加元素として含有してなり、

上記添加元素の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物 1 mol に対して、 $0.001 \text{ mol} \sim 0.15 \text{ mol}$  であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記圧電磁器組成物の圧電  $d_{31}$  定数は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電  $d_{31}$  定数よりも大きいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、上記圧電磁器組成物の電気機械結合係数  $K_p$  は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の電気機械結合係数  $K_p$  よりも大きいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物の圧電  $g_{31}$  定数は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電  $g_{31}$  定数よりも大きいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物の比誘電率は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の比誘電率よりも大きいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物の誘電損失は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の誘電損失よりも小さいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物

のキュリー温度  $T_c$  は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物のキュリー温度  $T_c$  よりも大きいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、圧電  $d_{31}$  定数が  $30 \text{ pm/V}$  以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数  $K_p$  が  $0.30$  以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、圧電  $g_{31}$  定数が  $7 \times 10^{-3} \text{ V m/N}$  以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、比誘電率が  $400$  以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 12】 請求項 1～11 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が  $0.09$  以下であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 13】 請求項 1～12 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、キュリー温度  $T_c$  が  $200^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 14】 請求項 1～7 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、圧電  $d_{31}$  定数が  $30 \text{ pm/V}$  以上で、かつキュリー温度  $T_c$  が  $200^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 15】 請求項 1～7 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、圧電  $g_{31}$  定数が  $7 \times 10^{-3} \text{ V m/N}$  で、かつキュリー温度  $T_c$  が  $200^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 16】 請求項 1～7 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数  $K_p$  が  $0.3$  以上で、かつキュリー温度  $T_c$  が  $200^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 17】 請求項 1～7 のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が  $0.09$  以下で、かつキュリー温度  $T_c$  が  $200^\circ\text{C}$  以上である

ことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項18】 請求項1～7のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、圧電 $d_{31}$ 定数が $30\text{ pm/V}$ 以上で、かつ電気機械結合係数 $K_p$ が $0.3$ 以上で、かつキュリー温度 $T_c$ が $200^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項19】 一般式 $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ で表され、かつ $x, y, z, w$ がそれぞれ $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 0.4$ ,  $0 < w \leq 0.2$ の組成範囲にある化合物と、Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Ptから選ばれるいずれか一種以上の金属元素を含む添加物とを混合し、焼成することを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法。

【請求項20】 Liを含有する化合物と、Naを含有する化合物と、Kを含有する化合物と、Nbを含有する化合物と、Taを含有する化合物と、Sbを含有する化合物とを、焼成後に一般式 $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ で表され、かつ $x, y, z, w$ がそれぞれ $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 0.4$ ,  $0 < w \leq 0.2$ の組成範囲にある化合物となるような化学量論比にて、又は下記の添加物に含有される金属元素による置換を考慮した化学量論比にて混合し、さらにPd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Ptから選ばれるいずれか1種以上の金属元素を含む添加物を混合し、焼成することを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法。

【請求項21】 請求項20において、上記Liを含有する化合物は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、上記Naを含有する化合物は $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、上記Kを含有する化合物は $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、上記Nbを含有する化合物は $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、上記Taを含有する化合物は $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、上記Sbを含有する化合物は $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 又は $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、上記添加物は、 $\text{PdO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Au,  $\text{Au}_2\text{O}$ ,  $\text{Ru}_2\text{O}$ , RhO,  $\text{Re}_2\text{O}_5$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ 、及び $\text{PtO}_2$ から選ばれるいずれか一種以上であることを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法。

【請求項22】 請求項1～18のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物よりなる圧電体を有することを特徴とする圧電素子。

【請求項 2 3】 請求項 1 9 ～ 2 1 のいずれか一項に記載の製造方法により製造された圧電磁器組成物よりなる圧電体を有することを特徴とする圧電素子。

【請求項 2 4】 請求項 1 ～ 1 8 のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物よりなる誘電体を有することを特徴とする誘電素子。

【請求項 2 5】 請求項 1 9 ～ 2 1 のいずれか一項に記載の製造方法により製造された圧電磁器組成物よりなる誘電体を有することを特徴とする誘電素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【技術分野】

本発明は、組成物中に鉛を含有しない圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに該圧電磁器組成物を材料とする圧電素子及び誘電素子に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

従来より、圧電磁器組成物としては、鉛を含んだ P Z T (  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  ) 成分系磁器が用いられてきた。上記 P Z T は、大きな圧電性を示し、かつ高い機械的品質係数を有しており、センサ、アクチュエータ、フィルター等の各用途に要求される様々な特性の材料を容易に作製できるからである。

また、上記 P Z T は高い比誘電率を有するためコンデンサ等としても利用することができる。

【0 0 0 3】

ところが、上記 P Z T からなる圧電磁器組成物は、優れた特性を有する一方で、その構成元素に鉛を含んでいるため、P Z T を含んだ製品の産業廃棄物から有害な鉛が溶出し、環境汚染を引き起こすおそれがあった。そして、近年の環境問題に対する意識の高まりは、P Z T のように環境汚染の原因となりうる製品の製造を困難にしてきた。そのため、組成物中に鉛を含有しない圧電磁器組成物の開発が求められ、一般式  $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$  (但し、 $0 < x < 1$ ) で表される圧電磁器組成物 (非特許文献 1 参照) が注目されてきた。

【0 0 0 4】

【非特許文献 1】

“Journal of the American Ceramic Society”, 米国, 1962, Vol. 45, No. 5, p. 209

【0005】

【解決しようとする課題】

しかしながら, 上記一般式  $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  (但し,  $0 < x < 1$ ) で表される圧電磁器組成物は, 圧電  $d_{31}$  定数, 電気機械結合係数  $K_p$ , 圧電  $g_{31}$  定数, 機械的品質係数  $Q_m$  等の圧電特性が低いという問題があった。そのため, 例えば高い圧電  $d_{31}$  定数を必要とする圧電アクチュエータ, 圧電フィルター, 圧電振動子, 圧電トランス, 圧電超音波モータ, 圧電ジャイロセンサ, ノックセンサ, ヨーレートセンサ, エアバッグセンサ, バックソナー, コーナソナー, 圧電ブザー, 圧電スピーカー, 圧電着火器等の圧電素子への適用が困難であった。

【0006】

また, 上記一般式で表される圧電磁器組成物は, 比誘電率  $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$  及び誘電損失  $\tan \delta$  等の誘電特性が低いため, コンデンサ等の誘電素子への適用が困難であるという問題があった。

【0007】

本発明は, かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので, 鉛を含まず, 高い圧電特性及び誘電特性を有し, 特に圧電  $d_{31}$  定数, 比誘電率, 誘電損失, 及びキュリー温度  $T_c$  のいずれか一つ以上に優れた圧電磁器組成物及びその製造方法, 並びに該圧電磁器組成物を利用した圧電素子及び誘電素子を提供しようとするものである。

【0008】

【課題の解決手段】

第1の発明は, 一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表され, かつ  $x, y, z, w$  がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 1, 0 < z \leq 0.4, 0 < w \leq 0.2$  の組成範囲にある化合物を主成分とする圧電磁器組成物であって,

該圧電磁器組成物は, Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt から選ばれるいずれか1種以上の金属元素を添加元素として含有してなり,

上記添加元素の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物 1 m o l に対して、0. 0 0 1 m o l ~ 0. 1 5 m o l であることを特徴とする圧電磁器組成物にある（請求項 1）。

【 0 0 0 9 】

次に、本発明の作用効果につき説明する。

本発明の圧電磁器組成物は、その組成中に鉛を含有していない。

そのため、上記圧電磁器組成物は、その廃棄物等から有害な鉛が自然界に流出することがなく、安全である。

【 0 0 1 0 】

また、上記圧電磁器組成物は、上記一般式で表される化合物を含有してなり、かつ上記一般式における  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $w$  がそれぞれ上記の範囲にある。

そのため、上記圧電磁器組成物は、圧電  $d_{31}$  定数、電気機械結合係数  $K_p$ 、圧電  $g_{31}$  定数等の圧電特性、比誘電率  $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 、誘電損失  $\tan \delta$  等の誘電特性、またキュリー温度  $T_c$  に優れている。

なお、上記添加元素を含有しておらず、上記一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表される組成を、以下適宜、「基本組成」という。

【 0 0 1 1 】

さらに、上記圧電磁器組成物は、上記一般式で表される基本組成の化合物に加えて、Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt から選ばれるいずれか 1 種以上の金属元素を添加元素として、合計で上記含有量の範囲で含有している。そのため、本発明の圧電磁器組成物は、圧電  $d_{31}$  定数、圧電  $g_{31}$  定数、電気機械結合係数  $K_p$ 、比誘電率  $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 、誘電損失  $\tan \delta$ 、及びキュリー温度  $T_c$  のいずれか一つ以上の特性が一層向上しており、上記一般式で表される、上記添加元素を含有しない圧電磁器組成物に比べてもより一層優れたものとなる。

【 0 0 1 2 】

このように、本発明の圧電磁器組成物は、鉛を含有していないため環境に対して安全であり、また優れた圧電特性を有するため、高性能な圧電素子として利用

することができる。

また、上記圧電磁器組成物は、上記圧電特性に加えて比誘電率及び誘電損失等の誘電特性にも優れている。そのため、高性能な誘電素子としても利用することができる。即ち、上記第 1 の発明における圧電磁器組成物は、圧電特性を有する圧電磁器組成物に限らず、誘電特性を有する誘電磁器組成物をも含む概念である。

#### 【0013】

第 2 の発明は、一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表され、かつ  $x, y, z, w$  がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 1, 0 < z \leq 0.4, 0 < w \leq 0.2$  の組成範囲にある化合物と、Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt から選ばれるいずれか一種以上の金属元素を含む添加物とを混合し、焼成することを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法にある（請求項 19）。

#### 【0014】

上記一般式で表される化合物と上記添加物とを混合して得られる混合物は、常圧下にて焼結することができる。そのため、簡単かつ低コストにて焼成を行うことができる。そして、上記焼成後に得られる圧電磁器組成物は、鉛を含有せず、圧電  $d_{31}$  定数及び電気機械結合係数  $K_p$  等の圧電特性、また誘電損失及び比誘電率等の誘電特性に優れたものとなる。そのため、高性能な圧電素子又は誘電素子等の材料として利用することができる。

#### 【0015】

また、上記焼成後に得られる上記圧電磁器組成物においては、上記添加物が添加された結果、上記一般式で表される化合物の Li, K, Na, Nb, Ta, Sb のいずれか 1 種以上の少なくとも一部を、Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt から選ばれるいずれか一種以上の金属元素が置換して含有されたり、上記金属元素又はこれを含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物として上記圧電磁器組成物中の粒内乃至は粒界に含有されたりする。なお、本明細書における「添加物を含有する」は、すべて上記の意味である。

#### 【0016】

第 3 の発明は、L i を含有する化合物と、N a を含有する化合物と、K を含有する化合物と、N b を含有する化合物と、T a を含有する化合物と、S b を含有する化合物とを、焼成後に一般式  $\{L i_x (K_{1-y} N a_y)_{1-x}\} (N b_{1-z-w} T a_z S b_w) O_3$  で表され、かつ  $x, y, z, w$  がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 1, 0 < z \leq 0.4, 0 < w \leq 0.2$  の組成範囲にある化合物となるような化学量論比にて、又は下記の添加物に含有される金属元素による置換を考慮した化学量論比にて混合し、さらに P d, A g, A u, R u, R h, R e, O s, I r, P t から選ばれるいずれか 1 種以上の金属元素を含む添加物を混合し、焼成することを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法にある（請求項 2 0）。

## 【 0 0 1 7 】

上記第 3 の発明においては、上記のごとく、L i を含有する化合物と、N a を含有する化合物と、K を含有する化合物と、N b を含有する化合物と、T a を含有する化合物と、S b を含有する化合物と、さらに P d, A g, A u, R u, R h, R e, O s, I r, P t から選ばれるいずれか 1 種以上の金属元素を含む添加物とを、上記化学量論比にて混合し、焼成する。

これにより、上記第 1 の発明の圧電磁器組成物を容易に得ることができる。

## 【 0 0 1 8 】

また、上記焼成後に得られる上記圧電磁器組成物においては、上記添加物が添加された結果、上記第 2 の発明と同様に、上記一般式で表される化合物の L i, K, N a, N b, T a, S b のいずれか 1 種以上の少なくとも一部を、上記 P d, A g, A u, R u, R h, R e, O s, I r, P t から選ばれるいずれか 1 種以上の金属元素に置換して含有されたり、上記金属元素又はこれを含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等の化合物として、上記圧電磁器組成物中の粒内乃至は粒界に含有されたりする。

## 【 0 0 1 9 】

このとき、L i を含有する化合物と、N a を含有する化合物と、K を含有する化合物と、N b を含有する化合物と、T a を含有する化合物と、S b を含有する化合物と、上記添加物とを、該添加物に含有される金属元素による置換を考慮した化学量論比にて混合した場合には、上記一般式で表される化合物中の L i, N

a, K, Nb, Ta, 及び Sb のいずれか 1 種以上の少なくとも一部を, 上記添加物が含有する金属元素に積極的に置換させることができる。

## 【0020】

上記の「添加物に含有される金属元素による置換を考慮した化学量論比にて混合」は, 例えば上記一般式で表される化合物の Li に, 上記添加物の金属元素を置換させる場合には, Li を含む化合物の量を減らし, その減らした分だけ上記添加物を添加して混合すると共に, 全体としては, 焼成後に一般式  $\{Li_x (K_{1-y}Na_y)_{1-x}\} (Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w) O_3$  で表される化合物が合成されるような化学量論比にて混合すること等により, 実現することができる。上記一般式中の, K, Na, Nb, Ta, Sb という他の原子に置換させる場合にもこれらを含む化合物の量を減らし, その分だけ置換させたい金属元素を含む添加物を添加すること等により実現することができる。例えば Ag を置換添加する場合は,  $\{Li_x (K_{1-y}Na_y)_{1-x-u}Ag_u\} (Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w) O_3$  のようになる。

## 【0021】

一方, 焼成後に上記一般式  $\{Li_x (K_{1-y}Na_y)_{1-x}\} (Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w) O_3$  で表される化合物となるような化学量論比にて, Li を含有する化合物と, Na を含有する化合物と, K を含有する化合物と, Nb を含有する化合物と, Ta を含有する化合物と, Sb を含有する化合物とを混合し, ここに上記添加物をさらに混合し, これを焼成することにより, 上記金属元素又はこれを含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等として上記添加物を含有する圧電磁器組成物を積極的に作製することができる。

## 【0022】

また, 上記第 3 の発明において, 上記焼成は, 常圧下にて行うことができる。そして, 上記焼成後に得られる圧電磁器組成物は, 鉛を含有せず, 圧電特性や誘電特性に優れたものとなる。そのため, 高性能な圧電素子及び誘電素子等の材料として用いることができる。

## 【0023】

第 4 の発明は, 上記第 1 の発明の圧電磁器組成物よりなる圧電体を有することを特徴とする圧電素子にある (請求項 2 2)。

## 【 0 0 2 4 】

上記第 4 の発明の圧電素子は、上記第 1 の発明（請求項 1）の圧電磁器組成物よりなる圧電体を有している。そのため、上記圧電素子は、鉛を含有せず、環境に対して安全である。

また、上記圧電素子は、上記圧電磁器組成物が有する、圧電  $d_{31}$  定数等の圧電特性が優れるという性質をそのまま利用することができる。そのため、上記圧電素子は、感度の高い圧電センサ素子、高い電気機械エネルギー変換効率を有する圧電振動子及びアクチュエータ素子等として利用することができる。

## 【 0 0 2 5 】

第 5 の発明は、上記第 2 又は第 3 の発明の製造方法により製造された圧電磁器組成物よりなる圧電体を有することを特徴とする圧電素子にある（請求項 2 3）。

## 【 0 0 2 6 】

上記第 5 の発明の圧電素子は、上記した製造方法により得られる圧電磁器組成物よりなる圧電体を有している。そのため、上記圧電素子は、上記圧電磁器組成物の優れた特性をそのまま生かして、感度の高い圧電センサ素子、高い電気機械エネルギー変換効率を有する圧電振動子及びアクチュエータ素子等として利用することができる。

## 【 0 0 2 7 】

第 6 の発明は、上記第 1 の発明の圧電磁器組成物よりなる誘電体を有することを特徴とする誘電素子にある（請求項 2 4）。

## 【 0 0 2 8 】

上記第 6 の発明の誘電素子は、上記第 1 の発明の圧電磁器組成物よりなる誘電体を有している。そのため、上記誘電素子は、鉛を含有せず、環境に対して安全である。また、上記誘電素子は、上記圧電磁器組成物が有する、比誘電率及び誘電損失等に優れるという性質をそのまま利用することができる。そのため、静電容量の大きいコンデンサ等として利用することができる。

## 【 0 0 2 9 】

第 7 の発明は、上記第 2 又は第 3 の発明の製造方法により製造された圧電磁器

組成物よりなる誘電体を有することを特徴とする誘電素子にある（請求項 2 5）

### 【 0 0 3 0 】

上記第 7 の発明の誘電素子は、上記した製造方法により得られる圧電磁器組成物よりなる誘電体を有している。そのため、上記誘電素子は、上記圧電磁器組成物の優れた特性をそのまま生かして、静電容量の大きいコンデンサ等として利用することができる。

### 【 0 0 3 1 】

#### 【発明の実施の形態】

上記第 1 の発明～第 3 の発明において、上記一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表される化合物は、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $w$  の範囲がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 < z \leq 0.4$ 、 $0 < w \leq 0.2$  にある。

ここで、 $x > 0.2$ 、 $z > 0.4$ 、 $w > 0.2$ 、 $z = 0$ 、又は  $w = 0$  の場合には、圧電  $d_{31}$  定数などの圧電特性及び誘電特性が低下し、所望の特性の圧電磁器組成物を得ることができないおそれがある。

### 【 0 0 3 2 】

また、上記一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  における  $x$  の範囲は、 $0 < x \leq 0.2$  であることが好ましい。

この場合には、 $Li$  が必須成分となるので、上記圧電磁器組成物は、その作製時の焼成を一層容易に行うことができると共に、圧電特性をより向上させ、キュリー温度  $T_c$  を一層高くすることができる。これは  $Li$  を上記の範囲内において必須成分とすることにより、焼成温度が低下すると共に、 $Li$  が焼成助剤の役割を果たし、空孔の少ない焼成を可能とするからである。

### 【 0 0 3 3 】

また、上記一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  における  $x$  の値は、 $x = 0$  とすることができる。

この場合には、上記一般式は  $(K_{1-y}Na_y)(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表される。そしてこの場合には、上記圧電磁器組成物を作製する際に、その原料中に例えば  $LiCO_3$  のように、最も軽量の  $Li$  を含有してなる化合物を含まない

ので、原料を混合し上記圧電磁器組成物を作製するときに原料粉の偏析による特性のばらつきを小さくすることができる。また、この場合には、高い比誘電率と比較的大きな圧電  $g$  定数を実現できる。

## 【 0 0 3 4 】

また、上記第 1 の発明において、上記圧電磁器組成物は、Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt から選ばれるいずれか 1 種以上の金属元素を添加元素として含有してなり、上記添加元素の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物 1 mol に対して、0.001 mol ~ 0.15 mol である。

## 【 0 0 3 5 】

上記含有量の合計が 0.001 mol 未満の場合、又は 0.15 mol を超える場合には、上記圧電磁器組成物の圧電  $d_{31}$  定数等が低下し、所望の圧電特性を有する圧電磁器組成物を得ることができないおそれがある。

なお、上記添加元素の含有量は、Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt の各金属元素のモル数である。

## 【 0 0 3 6 】

また、上記添加元素は、上記一般式  $\{Li_x (K_{1-y}Na_y)_{1-x}\} (Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表される化合物の Li, K, Na, Nb, Ta, Sb の少なくとも一部を、上記 Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt から選ばれるいずれか 1 種以上の金属元素に置換して配置する形態や、上記金属元素又はこれを含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等の化合物の状態で上記圧電磁器組成物の粒内乃至は粒界中に存在する形態をとることができる。

## 【 0 0 3 7 】

特に、Ag, Pd, Au 等の +1 又は +2 価になりうる金属元素については、上記一般式で表される化合物の Li, K, Na の少なくとも一部を置換して配置することができる。一方、Pd, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt 等の +3 ~ +6 価になりうる金属元素については、上記一般式で表される化合物の Nb, Ta, Sb の少なくとも一部を置換して配置することもできる。そして、このような置換固溶の形態をとることにより、圧電  $d_{31}$  定数等の特性を更に一層向上させることができる。

## 【 0 0 3 8 】

次に、上記圧電磁器組成物の圧電  $d_{31}$  定数は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電  $d_{31}$  定数よりも大きいことが好ましい（請求項 2）。

上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物（以下適宜基本圧電磁器組成物という）の圧電  $d_{31}$  定数よりも大きい場合には、上記添加元素の効果を十分に得ることができ、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等の圧電素子への適用がより容易になる。

## 【 0 0 3 9 】

上述の「上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電  $d_{31}$  定数よりも大きい」とは、上記添加元素を含有する圧電磁器組成物の圧電  $d_{31}$  定数が、この圧電磁器組成物の基本組成を有し上記添加元素を含有していない基本圧電磁器組成物に比べて、大きいことを意味するものであり、後述する電気機械結合係数  $K_p$ 、圧電  $g_{31}$  定数、比誘電率、誘電損失、キュリー温度  $T_c$  についても同様である。

## 【 0 0 4 0 】

次に、上記圧電磁器組成物の電気機械結合係数  $K_p$  は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の電気機械結合係数  $K_p$  よりも大きいことが好ましい（請求項 3）。

上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物（基本圧電磁器組成物）の電気機械結合係数  $K_p$  よりも大きい場合には、上記添加元素の効果を十分に得ることができ、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等の圧電素子への適用がより容易になる。

## 【 0 0 4 1 】

次に、上記圧電磁器組成物の圧電  $g_{31}$  定数は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電  $g_{31}$  定数よりも大きいことが好ましい（請求項 4）。

上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物（基本圧電磁器組成物）の圧電  $g_{31}$  定数よりも大きい場合には、上記添加元素の効果を十分に得ることができ、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等の圧電素子への適用がより容易になる。

#### 【 0 0 4 2 】

次に、上記圧電磁器組成物の比誘電率は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の比誘電率よりも大きいことが好ましい（請求項 5）。

上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物（基本圧電磁器組成物）の比誘電率よりも大きい場合には、上記添加元素の効果を十分に得ることができ、コンデンサ等の誘電素子への適用がより容易になる。

#### 【 0 0 4 3 】

次に、上記圧電磁器組成物の誘電損失は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の誘電損失よりも小さいことが好ましい（請求項 6）。

上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物（基本圧電磁器組成物）の誘電損失よりも小さい場合には、上記添加元素の効果を十分に得ることができ、コンデンサ等の誘電素子への適用がより容易になる。

#### 【 0 0 4 4 】

次に、上記圧電磁器組成物のキュリー温度  $T_c$  は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物のキュリー温度  $T_c$  よりも大きいことが好ましい（請求項 7）。

上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物（基本圧電磁器組成物）のキュリー温度よりも大きい場合には、上記添加元素の効果を

充分に得ることができ、例えば自動車のエンジン付近等のように 1 0 0℃を超える高温度の環境下における利用がより容易になる。

【 0 0 4 5 】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電  $d_{31}$  定数が 3 0 p m / V 以上であることが好ましい（請求項 8）。

この場合には、3 0 p m / V 以上という高い圧電  $d_{31}$  定数を生かして、上記圧電磁器組成物を、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ロックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

上記圧電  $d_{31}$  定数が 3 0 p m / V 未満の場合には、実用に充分耐えうる特性の圧電素子として利用できないおそれがある。

【 0 0 4 6 】

また、より感度に優れた圧電センサ特性又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために、上記圧電  $d_{31}$  定数は 4 0 p m / V 以上であることがより好ましい。更に好ましくは 8 0 p m / V 以上がよい。さらに一層好ましくは、1 0 0 p m / V 以上がよい。

【 0 0 4 7 】

次に、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数  $K_p$  が 0 . 3 0 以上であることが好ましい（請求項 9）。

この場合には、0 . 3 0 以上という高い電気機械結合係数  $K_p$  を生かして、上記圧電磁器組成物を機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れた圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ロックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

【 0 0 4 8 】

上記電気機械結合係数  $K_p$  が 0 . 3 0 未満の場合には、上記圧電磁器組成物を、上記機械エネルギーと電気エネルギーの優れた変換効率を必要とする圧電素子

に利用することができなくなるおそれがある。

また、機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率がより一層優れたものを得るためには、上記電気機械結合係数  $K_p$  は 0.34 以上であることがより好ましい。さらに好ましくは 0.4 以上がよい。さらに一層好ましくは、0.5 以上がよい。

【0049】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電  $g_{31}$  定数が  $7 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$  以上であることが好ましい（請求項 10）。

この場合には、上記  $7 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$  以上という高い圧電  $g_{31}$  定数を活かして、上記圧電磁器組成物を昇圧比の優れた圧電トランス、超音波モータ素子、センサ素子等として利用することができる。

【0050】

上記圧電  $g_{31}$  定数が  $7 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$  未満の場合には、上記圧電磁器組成物を優れた昇圧比を必要とする圧電素子に利用することができないおそれがある。

また、さらに昇圧比の優れたものを得るために、上記圧電  $g_{31}$  定数は、 $8 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$  以上であることがより好ましい。

【0051】

次に、上記圧電磁器組成物は、比誘電率が 400 以上であることが好ましい（請求項 11）。

この場合には、400 以上という高い比誘電率を活かして、上記圧電磁器組成物を静電容量の大きなコンデンサなどの誘電素子として利用することができる。

【0052】

上記比誘電率が 400 未満の場合には、静電容量が低下し、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子等として利用することができないおそれがある。

また、上記比誘電率は、430 以上であることが好ましい。さらに好ましくは、600 以上がよい。

【0053】

次に、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が 0.09 以下であることが好ましい（請求項 12）。

この場合には、0.09以下という低い誘電損失を生かして、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

## 【0054】

上記誘電損失が0.09を超える場合には、上記圧電磁器組成物を上記コンデンサ等誘電素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子等として利用することができないおそれがある。そのため、より好ましくは、上記誘電損失は0.035以下がよい。更に好ましくは、0.025以下がよい。

## 【0055】

次に、上記圧電磁器組成物は、キュリー温度 $T_c$ が200℃以上であることが好ましい（請求項13）。

この場合には、200℃以上という高いキュリー温度 $T_c$ を活かして、上記圧電磁器組成物を、例えば自動車のエンジン付近等のように100℃を超える高温度の環境下にて利用することができる。

上記キュリー温度 $T_c$ が200℃未満の場合には、上記圧電磁器組成物を例えば自動車のエンジン付近のように高温の場所に用いると、その圧電 $d_{31}$ 定数や電気機械結合係数 $K_p$ 等の特性が低下するおそれがある。そのため、より好ましくは、上記キュリー温度 $T_c$ は250℃以上であることがよい。

## 【0056】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 $d_{31}$ 定数が30 p m/V以上で、かつキュリー温度 $T_c$ が200℃以上であることが好ましい（請求項14）。

この場合には、温度100℃を超える高温環境下において、上記圧電磁器組成物を感度の高いセンサ素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、圧電トランス素子、圧電振動子等として利用することができる。

また、より感度の優れた圧電センサ特性又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために、上記圧電 $d_{31}$ 定数は40 p m/V以上であることが好ましい。さらに好ましくは80 p m/V以上がよい。さらに一層好ましくは、上記圧電 $d$

31 定数は  $100 \text{ p m/V}$  以上がよい。

また、上記キュリー温度  $T_c$  は  $250^\circ\text{C}$  以上であることがより好ましい。

【0057】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電  $g_{31}$  定数が  $7 \times 10^{-3} \text{ V m/N}$  以上で、かつキュリー温度  $T_c$  が  $200^\circ\text{C}$  以上であることが好ましい（請求項15）。

この場合には、温度  $100^\circ\text{C}$  を超える高温環境下において、上記圧電磁器組成物を昇圧比の優れた圧電トランス、超音波モータ素子、センサ素子等として利用することができる。

また、さらに昇圧比の優れたものを得るために、上記圧電  $g_{31}$  定数は  $8 \times 10^{-3} \text{ V m/N}$  以上であることがより好ましい。

また、上記キュリー温度  $T_c$  は  $250^\circ\text{C}$  以上であることがより好ましい。

【0058】

次に、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数  $K_p$  が  $0.3$  以上で、かつキュリー温度  $T_c$  が  $200^\circ\text{C}$  以上であることが好ましい（請求項16）。

この場合には、温度  $100^\circ\text{C}$  を超える高温環境下において、上記圧電磁器組成物を機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れた圧電アクチュエータ素子、圧電振動子、センサ素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子等として利用することができる。

また、機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率がより一層優れたものを得るためには、上記電気機械結合係数  $K_p$  は  $0.34$  以上であることがより好ましい。さらに好ましくは、 $0.4$  以上がよい。

また、上記キュリー温度  $T_c$  は  $250^\circ\text{C}$  以上であることがより好ましい。

【0059】

次に、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が  $0.09$  以下で、かつキュリー温度  $T_c$  が  $200^\circ\text{C}$  以上であることが好ましい（請求項17）。

この場合には、温度  $100^\circ\text{C}$  を超える高温環境下において、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子、センサ素子等として利用することができる。

また、上記誘電損失は  $0.035$  以下であることがより好ましい。更に好まし

くは、0.02以下がよい。

また、上記キュリー温度 $T_c$ は250℃以上であることがより好ましい。

#### 【0060】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 $d_{31}$ 定数が30 pm/V以上で、かつ電気機械結合係数 $K_p$ が0.3以上で、かつキュリー温度 $T_c$ が200℃以上であることが好ましい（請求項1.8）。

この場合には、上記圧電磁器組成物を、温度100℃を超える高温環境下において使用することができ、感度及び機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れたものとすることができる。

また、より感度の優れた圧電センサ特性、又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために、上記圧電 $d_{31}$ 定数は40 pm/V以上であることがより好ましい。また、上記電気機械結合係数 $K_p$ は、0.34以上であることがより好ましい。

#### 【0061】

また、上記第2（請求項19）又は第3の発明（請求項20）において、上記添加物としては、上記Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Ptから選ばれる1種以上の金属元素又はこれらの金属元素を含む化合物等がある。

上記添加物を添加した結果、その添加物に含まれる上記金属元素は添加元素として、上記焼成後に一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表される化合物のLi, K, Na, Nb, Ta, 及びSbの少なくとも一部に置換して、圧電磁器組成物中に含有される場合がある。また、上記金属元素又は該金属元素を含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等の化合物として、上記圧電磁器組成物中の粒内乃至は粒界に含有される場合もある。

#### 【0062】

また、上記第3の発明（請求項20）において、上記リチウムを含有する化合物としては、例えば $Li_2CO_3$ ,  $Li_2O$ ,  $LiNO_3$ ,  $LiOH$ 等がある。また、上記ナトリウムを含有する化合物としては、 $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $NaNO_3$ 等がある。

#### 【0063】

また、上記カリウムを含有する化合物としては、 $K_2CO_3$ 、 $KNO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $KTaO_3$ 等がある。また、上記ニオブを含有する化合物としては、例えば $Nb_2O_5$ 、 $Nb_2O_3$ 、 $NbO_2$ 等がある。また、上記タンタルを含有する化合物としては、 $Ta_2O_5$ 等がある。また、上記アンチモンを含有する化合物としては、例えば $Sb_2O_5$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_4$ 等がある。

## 【0064】

次に、上記Liを含有する化合物は $Li_2CO_3$ 、上記Naを含有する化合物は $Na_2CO_3$ 、上記Kを含有する化合物は $K_2CO_3$ 、上記Nbを含有する化合物は $Nb_2O_5$ 、上記Taを含有する化合物は $Ta_2O_5$ 、上記Sbを含有する化合物は $Sb_2O_5$ 又は $Sb_2O_3$ 、上記添加物は、 $PdO_2$ 、 $Ag_2O$ 、 $Au$ 、 $Au_2O$ 、 $Ru_2O$ 、 $RhO$ 、 $Re_2O_5$ 、 $OsO_2$ 、 $IrO_2$ 、及び $PtO_2$ から選ばれるいずれか一種以上であることが好ましい（請求項21）。

この場合には、上記圧電磁器組成物を容易に作製することができる。

## 【0065】

次に、上記第4（請求項22）又は第5の発明（請求項23）において、上記圧電素子としては、例えば圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等がある。

## 【0066】

次に、上記第6（請求項24）又は第7の発明（請求項25）において、上記誘電素子としては、例えばコンデンサ、積層コンデンサ等がある。

## 【0067】

## 【実施例】

## （実施例1）

次に、本発明の実施例にかかる圧電磁器組成物について説明する。

本例では、上記圧電磁器組成物を製造し、その特性を測定する。

本例の圧電磁器組成物は、一般式  $\{Li_x (K_{1-y}Na_y)_{1-x}\} (Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表され、かつ  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $w$  がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq$

$y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 0.4$ ,  $0 < w \leq 0.2$  の組成範囲にある化合物を主成分とする圧電磁器組成物である。該圧電磁器組成物は、Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt から選ばれるいずれか 1 種以上の金属元素を添加元素として含有してなる。そして、上記添加元素の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物 1 mol に対して、0.001 mol ~ 0.15 mol である。

## 【0068】

本例の圧電磁器組成物の製造方法は、Li を含有する化合物と、Na を含有する化合物と、K を含有する化合物と、Nb を含有する化合物と、Ta を含有する化合物と、Sb を含有する化合物とを、焼成後に一般式  $\{Li_x (K_{1-y}Na_y)_{1-x}\} (Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表され、かつ  $x, y, z, w$  がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 0.4$ ,  $0 < w \leq 0.2$  の組成範囲にある化合物となるような化学量論比にて混合し、さらに Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt から選ばれるいずれか 1 種以上の金属元素を含む添加物を混合し、焼成する。

## 【0069】

以下、本例の圧電磁器組成物の製造方法につき、詳細に説明する。

まず、圧電磁器組成物の基本組成の原料として、純度 99% 以上の高純度の  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ , 及び上記添加物としての  $PdO_2$ ,  $Ag_2O$ , Au,  $RuO_2$ ,  $Re_2O_7$ ,  $IrO_2$ ,  $PtO_2$  を準備した。

## 【0070】

これらの原料のうち、 $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$  を、上記一般式  $\{Li_x (K_{1-y}Na_y)_{1-x}\} (Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  において、 $x, y, z, w$  がそれぞれ  $x = 0.04$ ,  $y = 0.5$ ,  $z = 0.1$ ,  $w = 0.04$  となるような化学量論比、即ち上記一般式が  $\{Li_{0.04} (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\} (Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$  となるような化学量論比にて配合し、さらに上記添加物としての  $PdO_2$ ,  $Ag_2O$ , Au,  $RuO_2$ ,  $Re_2O_7$ ,  $IrO_2$ , 又は  $PtO_2$  をそれぞれ配合して、7 種類の配合物を得た。

## 【0071】

上記添加物の配合量については、上記化学量論比にて配合して得られると予想される化合物  $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$  1 mol に対して、上記添加物としての  $PdO_2$ ,  $Ag_2O$ ,  $Au$ ,  $RuO_2$ ,  $Re_2O_7$ ,  $IrO_2$  又は  $PtO_2$  をそれぞれ 0.01 mol, 0.005 mol, 0.01 mol, 0.01 mol, 0.005 mol, 0.01 mol, 0.01 mol 配合した。即ち、各添加物中に含まれる金属元素が 0.01 mol 配合されるようにした。

そして、上記の各配合物をそれぞれボールミルによりアセトン中で 24 時間混合して混合物を作製した。

#### 【0072】

次に、各混合物をそれぞれ 750℃ にて 5 時間仮焼し、続いてこの仮焼後の各混合物をそれぞれボールミルにて 24 時間粉碎した。続いて、バインダーとしてポリビニールブチラルを添加し、造粒した。

造粒後の各粉体を圧力  $2\text{ ton/cm}^2$  にて、直径 13 mm, 厚さ 2 mm の円盤状に加圧成形し、得られる成形体を温度 1000～1300℃ にて 1 時間焼成し、焼成体を作製した。なお、このときの具体的な焼成温度は、上記の 1000℃～1300℃ という温度範囲のうち、1 時間の焼成によって最大密度の焼成体得られる温度を選定した。そしてこのとき、上記焼成体は、すべて相対密度 98% 以上に緻密化されていた。

#### 【0073】

次に、各焼成体の両面を平行研磨し、円形研磨した後、この円盤試料の両面にスパッタ法により金電極を設けた。そして、100℃ のシリコンオイル中にて 1～5 kV/mm の直流電圧を 10 分間電極間に印加し、厚み方向に分極を施して圧電磁器組成物とした。

このようにして、7 種類の圧電磁器組成物（試料 E1～E7）を作製した。各試料における原料及び添加物の配合比を表 1 に示す。

#### 【0074】

なお、本例の製造方法と異なる方法として、上記  $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$  で表される化合物を焼成により作製し、

これを粉砕して上記添加物と混合し、その後本例の製造方法と同様に、仮焼、造粒、成形、焼成を行っても、上記試料 E 1 ～ E 7 と同様の圧電磁器組成物を作製することができる。

## 【 0 0 7 5 】

また、本例の試料 E 1 ～ E 7 において、上記添加物としての  $\text{PdO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Re}_2\text{O}_7$ 、 $\text{IrO}_2$  又は  $\text{PtO}_2$  は、一部がそのままの形、乃至は基本組成構成元素である  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、及び  $\text{Sb}$  のいずれか 1 種以上とペロブスカイト構造化合物等の化合物を形成しその形態で、各圧電磁器組成物の粒内乃至は粒界に含まれ、また一部は、上記  $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$  で表される化合物の  $\text{Li}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Sb}$  の少なくとも一部に、各添加物中の  $\text{Pd}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Re}$ 、 $\text{Ir}$ 、又は  $\text{Pt}$  原子を置換した状態で含まれていると考えられる。特に、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Au}$  等の + 1 又は + 2 価となりうる金属元素は、上記化合物の  $\text{Li}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$  の少なくとも一部に置換され易い。また、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Re}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Pt}$  等の + 3 ～ + 6 価となりうる金属元素は、上記化合物の  $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Sb}$  の少なくとも一部に置換され易い。

## 【 0 0 7 6 】

次に、本例では、上記圧電磁器組成物の優れた特性を明らかにするため、以下のようにして比較品（試料 C 1 及び試料 C 2）を作製した。

まず、比較品の原料として、純度 99 % 以上の高純度の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、及び  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  を準備した。

## 【 0 0 7 7 】

これらの原料うち  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、及び  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を、上記一般式  $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$  において、 $x = z = w = 0$  及び  $y = 0.5$  となるような化学量論比、即ち上記一般式が  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  となるような化学量論比にて、配合し、ボールミルによりアセトン中で 24 時間混合して混合物を得た。

この混合物を上記試料 E 1 ～ E 7 と同様にして、仮焼、造粒、成形、焼成し、分極を施して、比較品としての圧電磁器組成物（試料 C 1）を作製した。

試料 C 1 は、 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  を含有してなる圧電磁器組成物である。

【 0 0 7 8 】

次に、以下のようにして試料 C 2 を作製する。

まず、上記にて準備した原料の  $Li_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、及び  $Sb_2O_5$  を、焼成後に上記一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  において、 $x=0.04$ 、 $y=0.5$ 、 $z=0.1$ 、及び  $w=0.04$  となるような化学量論比、即ち上記一般式が  $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$  で表される化合物となるような化学量論比にて、混合し、ボールミルによりアセトン中で 24 時間混合して混合物を得た。

【 0 0 7 9 】

この混合物を上記試料 E 1 ～ E 7 と同様にして、仮焼、造粒、成形、焼成し、分極を施して、比較品としての圧電磁器組成物（試料 C 2）を作製した。

試料 C 2 は、上記試料 E 1 ～ E 7 と同様に化合物  $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$  を主成分として含有するが、その一方で上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物である。

上記試料 C 1 及び試料 C 2 の組成比を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

(表 1)

試料 No.	試料の組成比				添加物		添加元素	
	x	y	z	w	組成	添加量 (mol)	種類	含有量 (mol)
E 1	0.04	0.5	0.1	0.04	R u O <sub>2</sub>	0.01	R u	0.01
E 2	0.04	0.5	0.1	0.04	P d O <sub>2</sub>	0.01	P d	0.01
E 3	0.04	0.5	0.1	0.04	A g <sub>2</sub> O	0.005	A g	0.01
E 4	0.04	0.5	0.1	0.04	R e <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.005	R e	0.01
E 5	0.04	0.5	0.1	0.04	I r O <sub>2</sub>	0.01	I r	0.01
E 6	0.04	0.5	0.1	0.04	P t O <sub>2</sub>	0.01	P t	0.01
E 7	0.04	0.5	0.1	0.04	A u	0.01	A u	0.01
C 1	0	0.5	0	0	—	0	—	0
C 2	0.04	0.5	0.1	0.04	—	0	—	0

## 【0 0 8 1】

次に、上記試料 E 1 ～ E 7，試料 C 1 及び試料 C 2 について、圧電  $d_{31}$  定数、電気機械結合係数  $K_p$ ，圧電  $g_{31}$  定数，比誘電率  $\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$ ，誘電損失  $\tan \delta$ ，及びキュリー温度  $T_c$  をそれぞれ測定した。

## 【0 0 8 2】

上記圧電  $d_{31}$  定数，圧電  $g_{31}$  定数及び電気機械結合係数  $K_p$  は，インピーダンスアナライザー（A g i l e n t 社製のプレジジョンインピーダンスアナライザ 4 2 9 4 A）を用いて共振－反共振法により測定した。

また，上記誘電損失  $\tan \delta$  及び比誘電率  $\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$  は，上記と同様のインピーダンスアナライザーを用いて，測定周波数 1 k H z にて測定した。

また，キュリー温度  $T_c$  は，比誘電率  $\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$  が最も高いときの温度をもってキュリー温度  $T_c$  とした。

その結果を表 2 に示す。

## 【0 0 8 3】

【表 2】

(表 2)

試料 No.	試料の特性					
	$d_{31}$ (pm/V)	$K_p$	$g_{31}$ ( $\times 10^{-3} V_m/N$ )	$\epsilon_{33T} / \epsilon_0$	$\tan \delta$	$T_c$ ( $^{\circ}C$ )
E 1	102.6	0.494	7.96	1457	0.015	315
E 2	122.4	0.531	8.74	1583	0.019	309
E 3	99.2	0.466	7.63	1467	0.023	300
E 4	89.4	0.436	7.51	1344	0.021	312
E 5	85.7	0.438	7.30	1326	0.016	313
E 6	111.9	0.512	8.32	1519	0.022	313
E 7	110.7	0.498	8.94	1399	0.019	305
C 1	37.6	0.334	9.9	429	0.036	415
C 2	96.1	0.452	7.81	1389	0.026	308

【0084】

表 2 より知られるごとく、上記試料 E 1 ～試料 E 7 は、その圧電  $d_{31}$  定数、電気機械結合係数  $K_p$ 、比誘電率  $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ 、及び誘電損失  $\tan \delta$  において、上記した従来の圧電磁器組成物である試料 C 1 よりも優れた特性を有していた。

また、上記試料 E 1 ～試料 E 7 は、試料 C 2 に比較しても、圧電  $d_{31}$  定数、電気機械結合係数  $K_p$ 、圧電  $g_{31}$  定数、比誘電率  $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ 、誘電損失  $\tan \delta$ 、キュリー温度  $T_c$  において、同程度以上の優れた特性を有していた。

特に、圧電  $d_{31}$  定数、電気機械結合係数  $K_p$ 、及び比誘電率  $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$  については、試料 E 1 ～E 7 のほとんどが試料 C 1 及び試料 C 2 よりも優れており、また誘電損失  $\tan \delta$  については、試料 E 1 ～E 7 のすべてが試料 C 1 及び試料 C 2 よりも優れていた。

【0085】

ここで、圧電  $d_{31}$  定数に注目すると、表 2 より知られるごとく、試料 E 2 の圧電  $d_{31}$  定数が、122.4 pm/V というもっとも高い値を示した。

【0086】

電荷検出型回路或いは電流検出型回路を用いた場合には、一般に上記圧電  $d_{31}$

定数は、加速度センサ、加重センサ、衝撃センサ及びノックセンサ等の圧電型センサの出力電圧に比例する。その点からみると、圧電  $d_{31}$  定数が高い圧電磁器組成物ほど電荷センサ出力の大きなセンサ素子を作ることができる。そして、比較品としての試料 C 1 と同等以上の特性を有するセンサ素子を作製するには、少なくとも  $30 \text{ p m/V}$  以上の圧電  $d_{31}$  定数を有することが好ましいといえる。さらに信号雑音比 (S/N 比) 及び出力電圧を高めて高感度なセンサ素子を作製するためには、上記圧電  $d_{31}$  定数は  $80 \text{ p m/V}$  以上のものがよい。さらに好ましくは  $100 \text{ p m/V}$  以上のものがよい。

## 【 0 0 8 7 】

また、アクチュエータとして使用する場合には、一般に上記圧電  $d_{31}$  定数は圧電アクチュエータの発生歪或いは変位量に比例する。その点からみると、圧電  $d_{31}$  定数が高い圧電磁器組成物ほど発生歪或いは変位量の大きなアクチュエータ素子を作ることができる。そして比較品と同等以上の特性を有するアクチュエータ素子を作製するには、少なくとも  $30 \text{ p m/V}$  以上の圧電  $d_{31}$  定数を有することが好ましいといえる。より好ましくは  $40 \text{ p m/V}$  以上がよい。さらに変位量の大きなアクチュエータを作製するためには、上記圧電  $d_{31}$  定数は  $80 \text{ p m/V}$  以上のものがよい。さらに好ましくは  $100 \text{ p m/V}$  以上のものがよい。

## 【 0 0 8 8 】

また、電気機械結合係数  $K_p$  に注目すると、表 2 より知られるごとく、試料 E 2 の電気機械結合係数  $K_p$  が、 $0.531$  というもっとも高い値を示した。

## 【 0 0 8 9 】

一般に、上記電気機械結合係数  $K_p$  は、圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子等の電気機械エネルギー変換効率に比例する。その点からみると、電気機械結合係数  $K_p$  が高い圧電磁器組成物ほど電気機械エネルギー変換効率の高い圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子を作ることができる。そして、比較品である試料 C 1 と同等以上の特性を有する圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子を作製するには、少なくとも  $0.3$  以上の電気機械結合係数  $K_p$  を有することが好ましいといえる。より好ましくは  $0.34$  以

上がよい。さらに好ましくは、0.4以上がよい。また、さらに一層好ましくは0.5以上がよい。

#### 【0090】

また、キュリー温度 $T_c$ に注目すると、上記試料E1～E7のキュリー温度 $T_c$ は、すべて200℃以上という高い値をとっている。そのため、本例の圧電磁器組成物（試料E1～E7）は、例えば自動車のエンジン付近等の高温部においても長時間安定に使用することができるノックセンサ等の高温用のセンサ部品、アクチュエータ部品、超音波モータ部品等として利用することができる。

また、上記高温用のセンサ部品、アクチュエータ部品、超音波モータ部品等としてさらに長時間安定に使用するためには、上記キュリー温度 $T_c$ は、200℃以上であることが好ましい。さらに好ましくは、250℃以上のものがよい。

#### 【0091】

また、圧電 $g_{31}$ 定数に注目すると、表2より知られるごとく、試料E7の圧電 $g_{31}$ 定数は、 $8.94 \times 10^{-3} \text{ V m / N}$ というもっとも高い値を示した。

#### 【0092】

圧電 $g_{31}$ 定数は、上記圧電 $d_{31}$ 定数と同様に、圧電型センサ、圧電トランス素子、超音波モータ素子等の出力電圧に比例する。そのため、圧電 $g_{31}$ 定数が高い圧電磁器組成物ほど電圧センサ出力の大きなセンサを作ることができる。そして、比較品と同等以上の特性を有するセンサを作製するには、少なくとも $7 \times 10^{-3} \text{ V m / N}$ 以上の圧電 $g_{31}$ 定数を有することが好ましいといえる。さらに好ましくは、 $8 \times 10^{-3} \text{ V m / N}$ 以上のものがよい。

#### 【0093】

また、比誘電率 $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ に注目すると、試料E1～E7の比誘電率 $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ は、1300以上という非常に高い値をとっている。

#### 【0094】

上記比誘電率 $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ は、一般に積層コンデンサ部品等のコンデンサの静電容量に比例する。その点からみると、上記比誘電率が高い圧電磁器組成物ほど静電容量の大きなコンデンサを作ることができる。コンデンサを作製するためには、少なくとも400以上の比誘電率を有することが好ましいといえる。また、よ

り好ましくは、430以上のものがよい。さらに好ましくは、600以上のものがよい。

## 【0095】

また、誘電損失  $\tan \delta$  に注目すると、試料 E 1 ~ E 7 の誘電損失  $\tan \delta$  は、0.023 以下という非常に低い値をとっている。

## 【0096】

上記誘電損失は、コンデンサ部品等のコンデンサ、圧電超音波モータ、圧電アクチュエータ、圧電トランス等の部品に交流電圧を印加した際に、該部品が損失する熱エネルギーに比例する。その点からみると、上記誘電損失が小さい圧電磁器組成物ほどエネルギー損失の少ないコンデンサ及び発熱の少ない圧電超音波モータ、圧電アクチュエータ、圧電トランスを作製することができる。そして、エネルギー損失の少ない上記部品を作製するためには、0.09 以下の誘電損失を有することが好ましい。より好ましくは、0.035 以下のものがよい。さらに好ましくは 0.025 以下がよい。

## 【0097】

以上のごとく、本例の圧電磁器組成物（試料 E 1 ~ 試料 E 7）は、組成中に鉛を含有せず、上記のように優れた圧電特性及び誘電特性を有している。そのため、環境に対して安全で、かつ高性能な圧電素子及び誘電素子に利用することができる。

## 【0098】

## （実施例 2）

本例は、上記添加物の含有量の臨界域を決定するために、上記一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表される化合物に、上記添加物としての  $Ag_2O$  を、その量を変化させて含有させた例である。

## 【0099】

まず、圧電磁器組成物の原料として、純度 99% 以上の高純度の  $Li_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Sb_2O_5$ 、及び上記添加物としての  $Ag_2O$  を準備した。

これらの原料のうち、 $Li_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2$

$\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ を焼成後に上記一般式  $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ において,  $x, y, z, w$ がそれぞれ  $x=0.04$ ,  $y=0.5$ ,  $z=0.1$ ,  $w=0.06$ となるような化学量論比にて配合し, さらに上記添加物としての  $\text{Ag}_2\text{O}$ を, その添加量を変えて配合し16種類の配合物を得た。

## 【0100】

$\text{Ag}_2\text{O}$ の配合量については, 上記化学量論比にて配合して焼成後に得られると予想される化合物  $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 1molに対して, 上記添加物としての  $\text{Ag}_2\text{O}$ を0.0005mol~0.25mol配合した。即ち,  $\text{Ag}$ が0.001~0.5mol配合されるようにした。

そして, 上記の各配合物をそれぞれボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を作製した。

## 【0101】

次に, 実施例1の試料E1~試料E7と同様にして, 各混合物を仮焼, 造粒, 成形, 焼成し, 分極を施して, 16種類の圧電磁器組成物を作製し, これらを試料X1~試料X16とした。各試料における原料及び添加物の配合比を表3に示す。

## 【0102】

ここで得られた試料X1~X16において, 上記添加物としての  $\text{Ag}_2\text{O}$ は, 一部がそのままの形, 乃至は基本組成の構成元素である  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ , 及び  $\text{Sb}$ のいずれか一種以上とペロブスカイト構造化合物等の化合物を形成し, その形態で各圧電磁器組成物の粒内乃至は粒界に含まれ, また一部は, 上記  $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ で表される化合物の  $\text{Li}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ の少なくとも一部に,  $\text{Ag}_2\text{O}$ 中の  $\text{Ag}$ を置換した状態で含まれていると考えられる。特に,  $\text{Ag}_2\text{O}$ の添加量が, 上記  $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ で表される化合物1molに対して, 0.1molを超えると, 即ち金属元素  $\text{Ag}$ の含有量が0.2molを超えると, 上記添加物としての  $\text{Ag}_2\text{O}$ は, 圧電磁器組成物の粒界に  $\text{Ag}$ 又は/及び  $\text{Ag}_2\text{O}$ 乃至は  $\text{Ag}$ を含む化合物の形態で析出し易くなる。

## 【 0 1 0 3 】

また、本例では、 $\text{Ag}_2\text{O}$ の配合による効果を明らかにするため、上記添加物としての $\text{Ag}_2\text{O}$ を含有しない試料を準備した。

具体的には、まず純度99%以上の高純度の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、及び $\text{Sb}_2\text{O}_5$ を準備し、これらの原料を、焼成後に $\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ で表される化合物となるような化学量論比にて、混合し、ボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を得た。続いて、この混合物を実施例1の試料E1～試料E7と同様にして、仮焼、造粒、成形、焼成し、分極を施して、圧電磁器組成物（試料Y1）を得た。試料Y1の組成比を表3に示す。

## 【 0 1 0 4 】

【表 3】

(表 3)

試料No.	試料の組成比				添加物		添加元素	
	x	y	z	w	組成	添加量 (mol)	種類	含有量 (mol)
X 1	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.0005	Ag	0.001
X 2	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.0015	Ag	0.003
X 3	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.0025	Ag	0.005
X 4	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.005	Ag	0.01
X 5	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.01	Ag	0.02
X 6	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.02	Ag	0.04
X 7	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.04	Ag	0.08
X 8	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.05	Ag	0.1
X 9	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.075	Ag	0.15
X 1 0	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.1	Ag	0.2
X 1 1	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.125	Ag	0.25
X 1 2	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.15	Ag	0.3
X 1 3	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.175	Ag	0.35
X 1 4	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.2	Ag	0.4
X 1 5	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.225	Ag	0.45
X 1 6	0.04	0.5	0.1	0.06	$\text{Ag}_2\text{O}$	0.25	Ag	0.5
Y 1	0.04	0.5	0.1	0.06	—	0		0

【0 1 0 5】

次に、上記試料 X 1 ～ X 1 6 及び試料 Y 1 について、圧電  $d_{31}$  定数、電気機械結合係数  $K_p$ 、圧電  $g_{31}$  定数、比誘電率  $\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$ 、誘電損失  $\tan \delta$ 、及びキュリー温度  $T_c$  を、実施例 1 と同様にしてそれぞれ測定した。その結果を表 4 に示す。なお、表 4 には、比較のため、上記実施例 1 にて作製した試料 C 1 の結果も併記した。

【0 1 0 6】

【表 4】

(表 4)

試料No.	試料の特性					
	$d_{31}$ (pm/V)	K p	$g_{31}$ ( $\times 10^{-3} V_m/N$ )	$\epsilon_{33T} / \epsilon_0$	$\tan \delta$	$T_c$ ( $^{\circ}C$ )
X 1	117.2	0.495	7.19	1845.2	0.023	271
X 2	118.3	0.495	7.22	1849.5	0.021	271
X 3	119.5	0.498	7.20	1860.0	0.018	269
X 4	120.4	0.503	7.19	1891.2	0.016	266
X 5	119.1	0.496	6.97	1894.7	0.017	263
X 6	118.7	0.494	6.81	1891.5	0.018	257
X 7	118.4	0.492	6.43	1995.1	0.018	247
X 8	117.2	0.482	6.35	1978.9	0.019	238
X 9	116.1	0.450	6.00	2183.6	0.020	227
X 1 0	101.6	0.396	5.07	2262.1	0.022	213
X 1 1	51.8	0.301	2.89	2024.5	0.032	198
X 1 2	34.1	0.255	1.39	1451.2	0.035	185
X 1 3	22.3	0.220	1.01	1218.0	0.037	170
X 1 4	12.3	0.150	0.65	857.1	0.039	155
X 1 5	8.9	0.100	0.60	841.0	0.039	140
X 1 6	5.6	0.050	0.55	824.8	0.040	125
C 1	37.6	0.334	9.9	429	0.036	415
Y 1	114.9	0.494	7.05	1840.8	0.027	269

【0 1 0 7】

表 4 より知られるごとく、試料 X 1 ～ X 9 は、いずれも、試料 Y 1 及び試料 C 1 よりも高い圧電  $d_{31}$  定数、比誘電率  $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$  を有していた。また、誘電損失  $\tan \delta$  も試料 Y 1 及び試料 C 1 よりも小さく、優れていた。

すなわち、表 3 及び表 4 より知られるごとく、添加物としての  $Ag_2O$  の添加量が、上記一般式で表される化合物 1 mol に対して、添加元素 Ag の含有量で、0.001 mol ～ 0.15 mol であるとき、上記圧電磁器組成物は、圧電

$d_{31}$  定数, 比誘電率  $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ , 誘電損失  $\tan \delta$  に特に優れることがわかる。

また, 表 4 により知られるごとく, 上記試料 X 1 ~ X 9 は, その電気機械結合係数  $K_p$ , 圧電  $g_{31}$  定数, 及びキュリー温度  $T_c$  においても, 試料 Y 1 と同程度の優れた特性を示した。

#### 【 0 1 0 8 】

一方, 試料 X 1 0 ~ X 1 6, 即ち, 上記添加物としての  $Ag_2O$  の添加量が, 添加元素  $Ag$  の含有量で, 0.15 mol を超える場合には, 圧電  $d_{31}$  定数をはじめ, 電気機械結合係数  $K_p$ , 圧電  $g_{31}$  定数, 比誘電率  $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ , 誘電損失  $\tan \delta$ , 及びキュリー温度  $T_c$  のすべての特性において, 試料 Y 1 よりも低い値を示した。

#### 【 0 1 0 9 】

このように, 本例によれば, 上記添加元素の含有量は, 0.001 mol ~ 0.15 mol のとき, 最も顕著に圧電磁器組成物の特性を向上させることがわかる。なお, 表中には示していないが, 他の金属元素についても本例と同様の結果が得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛を含まず、高い圧電特性及び誘電特性を有し、特に圧電 $d_{31}$ 定数、比誘電率、誘電損失、及びキュリー温度 $T_c$ のいずれか一つ以上に優れた圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに該圧電磁器組成物を利用した圧電素子及び誘電素子を提供すること。

【解決手段】 一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表され、かつ $x, y, z, w$ がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 0.4$ ,  $0 < w \leq 0.2$  の組成範囲にある化合物を主成分とする圧電磁器組成物である。該圧電磁器組成物は、Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt から選ばれるいずれか1種以上の金属元素を添加元素として含有してなる。そして上記添加物の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物1molに対して、 $0.001\text{mol} \sim 0.15\text{mol}$  である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
氏 名 株式会社豊田中央研究所